

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-056286

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

G01N 21/05

G01N 21/33

(21)Application number : 11-231901

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 18.08.1999

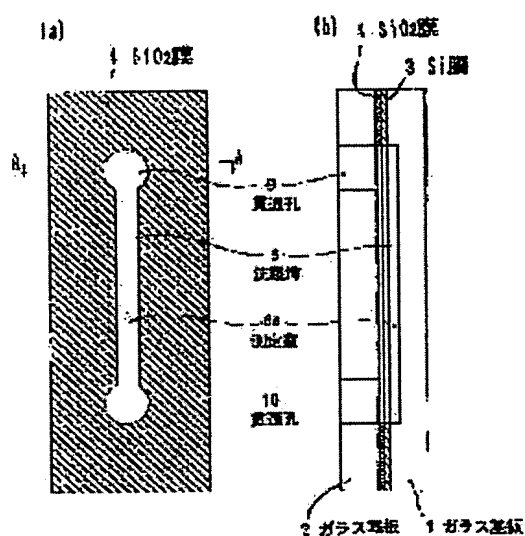
(72)Inventor : FUJIYAMA YOICHI

(54) MEASURING CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a measuring cell having a measurement chamber having a sufficiently small sectional area of a passage and capable of keeping gastightness surely, and having chemical stability and high measurement sensitivity.

SOLUTION: This cell is composed by jointing glass substrates 1, 2, and a passage groove 6 is formed on the joint surface of the glass substrate 1 by a photo-fabrication technique and a wet etching technique, and through holes 9, 10 for introduction and discharge of a liquid sample are formed on the glass substrate 2. The joint interface other than the passage groove 6 on a joint surface of the glass substrate 1 is covered by an SiO₂ film 4 formed by a sputtering method, and joint is executed so as to expose raw material of the substrate 1 on the internal surface of the passage groove 6. And, an optically opaque Si film 3 is formed as a slit on the joint surface by the sputtering method or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-56286

(P2001-56286A)

(43) 公開日 平成13年 2月27日 (2001. 2. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 1 N	21/05	G 0 1 N	2 G 0 5 7
	21/33		2 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-231901

(22) 出願日 平成11年 8月18日 (1999. 8. 18)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地

(72) 発明者 藤山 陽一

京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会

社島津製作所内

(74) 代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

F ターム (参考) 2G057 AA01 AA14 AB01 AB03 AB06

AC01 BA05 BB02 BD02 DC07

2G059 AA01 BB04 EE01 EED6 HH02

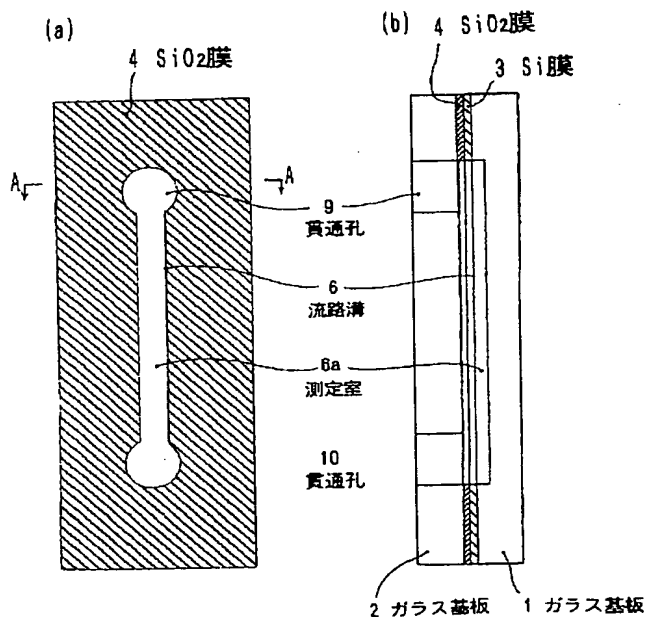
HH03

(54) 【発明の名称】 測定用セル

(57) 【要約】

【課題】 流路断面積が十分に小さく気密性が確実に保てる測定室を有し、化学的に安定で、測定感度が高い測定用セルを得る。

【解決手段】 ガラス基板 1、2 を接合して構成され、ガラス基板 1 の接合面にはフォトファブ리케이션技術およびウェットエッチング技術により流路溝 6 が形成されるとともに、ガラス基板 2 には液体試料導入および排出のための貫通孔 9、10 が形成され、ガラス基板 1 の接合面の流路溝 6 以外の接合界面をスパッタ法により成膜した SiO_2 4 膜で覆い、かつ流路溝 6 内面は基板の素材を露出させるようにして接合をおこなう。さらに、接合面にスパッタ法等により光学的に不透明な Si 膜 3 をスリットとして形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体試料を導入するための試料導入口と、導入された液体試料の流路と、液体試料を排出する排出口が設けられ、前記流路のうちの少なくとも一部の領域を測定室として用いる測定用のセルであって、この測定用セルの測定流路を、酸化ケイ素薄膜を用いて接合された2枚の基板にて形成し、かつ前記流路内面には酸化ケイ素薄膜が対面しない構造を有することを特徴とする測定用セル。

【請求項2】 測定室として用いる前記流路の流れ方向両側に光学的に不透明な接合面を持つことを特徴とする請求項1記載の測定用セル。

【請求項3】 前記流路をウェットエッチングを用いて形成することを特徴とする請求項1記載の測定用セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、極微量の液体試料中の成分を測定する場合に利用される、紫外あるいは可視領域の光線の吸収もしくは発光を測定する光学測定機器に用いられる測定用セルに関する。

【0002】

【従来の技術】紫外あるいは可視領域における流体試料の光吸収もしくは発光を測定するための測定用セルは、分析化学の分野（特に環境分析化学、臨床分野、医薬品分野など）において、ごく微量成分を正確かつ迅速に分析する手法（例えばキャピラリー電気泳動（CE）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、キャピラリー電気クロマトグラフィー（CEC）、またはフローインジェクション分析（FIA）など）の検出器としてよく使用されている。この測定用セルは、通常、分析対象となる液体試料を導入するための試料導入口、液体試料の流路および液体試料を排出する排出口を有し、その流路中には液体試料と紫外あるいは可視領域の光線との相互作用領域となる測定室を有し、前記分析手法に用いられる分析カラムの出口に接続するようにして使用される。また、測定室には測定光の入射窓と出射窓が設けられており、紫外あるいは可視領域の光線は入射窓を通して測定室に存在する液体試料を通過した後、出射窓から出て、測光光学系により測定される。近年、例えば、「Science, Vol. 261, p.895-897 (1993)」に記載されているように、ガラス（例えばバイレックスガラス）基板を材料とした電気泳動部材上に液体材料を導入するための流路と液体試料を分離するための流路を、半導体製造技術を基盤とするマイクロマシニング技術を用いて形成した電気泳動装置が開発されており、従来のキャピラリー電気泳動装置と比較し、高速分析が可能、溶媒消費量がきわめて少ない、必要とする試料が極微量、装置の小型が可能、等の利点を有している。これらの特徴は、上記の分析化学の分野において従来の分析装置では実現が困難であった、現場（オンサイト、ベッドサイド）分析を

可能とするものとして、また、DNA分析などの分野においては高速分析の観点から、スクリーニングに有利なものとして有望視されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の分析化学の分野において使用される測定用セルにおいては、測定室の体積が各種分析手法の分離能力を損なわない程度、すなわち流路断面積が分離キャピラリーカラムと同程度である必要がある。分離キャピラリーカラムとしては通常内径数100 μ m程度の溶融シリカキャピラリーが用いられている。これと同程度の断面積を有する流路断面積を持つ測定室を作製するため、上記したマイクロマシニング技術を応用して、表面に流路を形成したガラス基板を2枚接合する測定用セルの製造法が提案されている。

【0004】この場合、2枚の基板が確実に接合できること、および分析に与える影響を考慮して、流路の表面が化学的に安定していることが重要であるが、従来ガラス基板の接合に多用されている、Si薄膜の熱酸化膜を利用した接合方法では、熱酸化膜を得るための高温処理工程により基板に応力や歪みが残し、接合が不確実になり測定室の気密性が保てないという問題があった。また、スパッタ法により二酸化珪素（SiO₂）膜をガラス基板全面に成膜しこれを接合に用いる方法では、高温処理工程がないので応力の影響は避けられるものの、分析用の流路にSiO₂薄膜が存在するため、化学的安定性に問題があった。

【0005】また、測定室に入射する入射光のうち、測定対象である液体試料と相互作用しない光（迷光）が測定器に入射し、測定感度の低下の原因となっている。

【0006】本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、流路断面積が分離キャピラリーカラムと同程度であり、十分な気密性を有し、化学的に安定であり、迷光が測定器に入射しない測定用セルを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、本発明の測定用セルにおいては、液体試料を導入するための試料導入口、導入された液体試料の流路、および液体試料を排出する試料排出口が設けられ、前記流路のうちの少なくとも一部の領域を測定室として用いる測定用セルであって、前記測定用セルは、二酸化ケイ素（SiO₂）薄膜を用いて接合された2枚のガラス基板にて形成され、少なくとも一方のガラス基板の接合面には前記流路となる溝部が形成されてなる。本発明の測定用セルにおいては、2枚のガラス基板を接合するため、流路以外の接合界面をスパッタ法により成膜したSiO₂薄膜で覆い、かつ流路内面はSiO₂薄膜が対面せず、基板の素材を露出させたものである。これにより、基板に応力を発生させる高熱処理工程を含むことなくガラス基板の接合を確実に起こすことができ、しかも流

路内面には SiO_2 薄膜は対面しないので化学的安定性を有する測定用セルを作製することが可能となる。

【0008】また、ガラス基板の接合界面に流路となる溝部を形成するために、既知のフォトファブリケーション技術およびウェットエッチング技術を用いることができ、任意の幅、深さ（いずれも数 $100\mu\text{m}$ 以下）で形成することが可能である。これにより、流路断面積が分離キャピラリーカラムとほぼ同程度である微少な流路を測定室として使用することができ、各種分離分析手段の分離能を損なわない程度に体積が微少な測定室を実現できる。さらに、接合面にスパッタ法等により例えば Si 薄膜のような光学的に不透明な部分を形成することにより、試料流路は試料の流れ方向の両側に光学的に不透明な部分を持つこととなるので、測定対象である液体試料と相互作用しない迷光は測定器に入射することなく、高い測定感度を持った測定用セルを作製することが可能となる。

【0009】ここで、ガラス基板の厚みはガラスによる測定光の吸収を抑えるためできるだけ薄くすることが望ましく、数 $100\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度の厚みが望ましい。測定用セルの大きさは特にこだわらないが、測定室の長さは分解能を低下させないために数 $100\mu\text{m}$ 程度以上が望ましい。

【0010】また、紫外線吸収により液体試料を測定する場合は、紫外線領域まで良好な透過率を有する紫外線透過ガラス（例えばHOYA（株）のUV-22、コーニング社の#9741など）をガラス基板として用いて上記の構成を実現すれば、紫外線領域の光吸収測定に使用可能な測定用セルが得られる。より紫外線透過率を高めたい場合には、石英ガラスをガラス基板として用いて上記の構成を実現すれば、理想的な紫外線領域の光吸収測定用の測定用セルが得られる。

【0011】本発明によれば、フォトファブリケーション技術およびウェットエッチング技術を用いて形成した幅、深さともに微少で流路断面積が分離キャピラリーカラムと同程度の流路を測定室として使用するため、十分に微少な体積の測定室を実現でき、各種分離分析手段の分離能力低下を招かない。また、2枚のガラス基板の接合を行う際、流路以外の接合界面をスパッタ法により成膜した SiO_2 薄膜で覆い、かつ流路内面は基板の素材を露出させるようにして接合をおこなったので、基板に歪みや熱応力が存在することはなく、確実な接合が可能となる。さらに、流路内面には化学的に不安定な SiO_2 薄膜は存在せず、化学的安定性は基板ガラスの性質によってのみ決定されるため、化学的に安定な測定器セルを得ることができる。また、接合面にスパッタ法等により Si 薄膜のような光学的に不透明な部分を形成したので、迷光は検出器に入射せず、検出器は試料と相互作用した光のみを信号として測定するので、高い測定感度を持つ測定用セルとすることができる。さらに、半導体製

造技術を用いて作製されるため、測定用セル全体が小型・高精度に加工されており、さらに複数の測定用セルを一括して生産することが可能であり、コストダウンを容易に行うことができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施例を、以下、図面に基づいて説明する。図1は本発明で実現する測定用セルの一実施例の構成図である。本図において1、2はガラス基板、例えば石英ガラス基板である。ガラス基板1の片面には、数 $100\mu\text{m}$ 以下の幅、深さを持つ液体試料用流路として用いる微少な流路溝6が形成されている。ガラス基板1の流路溝6以外の部分には、紫外あるいは可視領域の光を遮るための、例えば光学的に不透明な Si 膜と、ガラス基板1、2を接合するための SiO_2 膜4が形成されている。一方、ガラス基板2には試料液体を導入および排出するための貫通孔9、10が形成されている。ガラス基板1、2の接合すべき面を向かい合わせて密着させ、後で説明するフッ酸溶液による接合などの手段で気密に接合することで液体試料用の流路溝6を形成する。

【0013】この様な構成の測定用セルにおいて、液体試料の微少な流路溝6の一部を測定室6aとして使用すれば、十分に微少な体積の測定室6aを実現できる。また、測定用入射光を測定用セルに入射した場合、液体試料用流路溝6の一部である測定室6aのみを測定光が通過し、それ以外の光はスリットとして働く光学的に不透明な Si 膜3によって遮られるため、従来に比べて迷光を減少させることができ、測定感度が向上する。

【0014】次に、上述した測定用セルを作製するプロセスについて図2により説明する。まず、図2(a)に示したように、石英ガラス製のガラス基板1を洗浄した後、薄膜形成装置（例えばスパッタ成膜装置）にてエッチング保護膜、例えば Si 膜3（膜厚 3000\AA ）と、基板接合用の SiO_2 膜4（膜厚 1500\AA ）を連続成膜する。この時 Si 膜3はエッチング保護膜としてと同時に、光学的に不透明なスリットとしての働きもする。このエッチング保護膜の材料および膜厚は特に限定されるものではなく、後のエッチング工程における溶液に耐える材質および厚みで、光学的に不透明であれば何でもよい。

【0015】次いで、図2(b)に示したように、流路より少し大きい幅のパターンをフォトレジスト5により形成し、バッファードフッ酸（ BHF ）等により SiO_2 膜4をエッチングする。ここで、フォトレジストの露光は、一般に半導体製造に用いられているアライナもしくはステッパなどを用いて行うことができる。さらに、フォトレジストを現像する現像液は、用いるフォトレジストを現像するために使用されているものであれば、特に限定されるものではない。

【0016】続いて、図2(c)に示したように、フォ

トレジスト5を完全に除去した後、Si膜7(膜厚3000Å)を成膜する。この工程により、図2(b)で成膜されたSiO₂膜4は側面も含め完全にSi膜7で挟まれる構造となるために、後の石英エッチング時にもエッチングされず、保持されることができる。

【0017】さらに、図2(d)に示したように、エッチング保護膜をパターンニングするフォトリソグラフィを行い、流路のパターンをフォトレジスト8により形成した後、例えばSF₆ガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)等によりSi膜3、7をエッチングする。ここで、エッチング保護膜として用いたフォトレジスト8の材料および厚みも特に限定されるものではない。

【0018】続いて、図2(e)に示したように、エッチング保護膜であるSi膜3、7およびフォトレジスト8をマスクとして、ガラス基板1を例えば37℃程度に加熱したBHF溶液にてエッチングするエッチング工程を行い、試料用流路溝6を形成する。この時、エッチングにともなって流路幅が広がるため、適切な設計をしておけば、図2(e)に示したように流路幅を成膜したSiO₂膜4の残りの部分の幅より広くすることができる。ここで、ガラス基板1のエッチングに用いるエッチング液は特に限定されるものではなく、ガラス基板が問題なくエッチングされる溶液であれば何でもよい。

【0019】続いて、図2(f)に示したように、フォトレジスト7およびひし状に残ったSi/SiO₂/Si膜を超音波洗浄等により完全に除去した後、図2(g)に示したように、Si膜7をRIEまたはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の溶液により除去する。

【0020】一方、ガラス基板2に対しては、図2(h)に示したように、例えばサンドブラスト等の加工により液体試料導入および排出のための貫通孔9、10を形成しておく。

【0021】最後に、(a)～(g)の工程により試料用の流路溝6およびスリット3を形成したガラス基板1と、工程(h)により貫通孔9、10を形成したガラス基板2を重ね合わせ、例えば1%のフッ酸水溶液を界面に介在させ、必要に応じて1MPa程度の加重を負荷しつつ、室温で24時間保持することで、ガラス基板1と2を接合させて測定用セル図2(i)を実現する。

【0022】上記構成の測定用セルおよびその作製方法において、フォトファブリケーション技術およびウェットエッチング技術を用いて形成した幅、深さともに微小で流路断面積が分離キャピラリーカラムと同程度の流路溝6の一部を測定室6aとして使用するため、十分に微小な体積の測定室を実現できる。また、2枚のガラス基板1、2の接合を行う際、流路以外の接合界面をスパッタ法により成膜したSiO₂4膜で覆い、かつ流路面内

は基板の素材を露出させるようにして接合をおこなったので、基板に歪みや熱応力が存在することではなく、確実な接合が可能となる。さらに、流路面内には化学的に不安定なSiO₂薄膜は存在せず、化学的安定性は基板ガラス1の性質によってのみ決定されるため、化学的に安定な測定セルを得ることができる。また、接合面にスパッタ法等により光学的に不透明なSi膜3をスリットとして形成したので、迷光は検出器に入射せず、検出器は試料と相互作用した光のみを信号として測定するので、高い測定感度を持つことができる。

【0023】以上、本発明の実施例を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で種々の変更を行うことができる。例えば、流路溝6の断面形状は図2(g)に示されるような半楕円形状にこだわらない。例えば、図2(e)の工程をCF₄、C₂F₂、CHCF₃などのガスもしくはそれらの混合ガスを用いてエッチングした場合は、流路溝6の断面形状は矩形に近くなる。

【0024】また、ガラス基板1、2の材料は使用する測定光の波長により選ぶことができる。例えば可視光であればパイレックスガラスでもよく、紫外線領域の光を使用する場合は、紫外線領域まで良好な透過率を有する例えばHOYA(株)のUV-22、コーニング社の#9741などの紫外線透過ガラス基板、もしくはほぼ完全に紫外線を透過する上記実施例の石英ガラスを基板材料に用いる必要がある。石英ガラス以外の基板材料を使用する場合の製作プロセスはほぼ実施例に準ずる。

【0025】

【発明の効果】本発明の測定用セルによれば、フォトファブリケーション技術およびウェットエッチング技術にて高精度に形成した幅、深さともに微小で流路断面積が分離キャピラリーカラムと同程度の流路溝の一部を測定室として使用するため、各種分離分析手段の分離能を損なわない程度に微小な体積の測定室を実現できる。また、2枚のガラス基板の接合を行う際、流路以外の接合界面をスパッタ法により成膜したSiO₂膜で覆い、かつ流路面内は基板の素材を露出させるようにして接合をおこなったので、基板に歪みや熱応力が存在することではなく、確実な接合が可能となる。さらに、流路面内には化学的に不安定なSiO₂薄膜は存在せず、化学的安定性は基板ガラスの性質によってのみ決定されるため、化学的に安定な測定用セルを得ることができる。また、基板接合に重要な役割を果たすSiO₂膜の厚みや特性を成膜条件によって容易に調整できるため、確実な測定用セルの作製が可能となる。さらに、液体試料を通過する以外の入射光を遮る構成のスリット付き測定用セルを実現することにより、検出器に入射する迷光は低減でき、検出器は試料と相互作用した光のみを信号として測定するので、測定感度が向上する。また、本発明の測定用セ

ルは半導体製造技術を用いて作製されるため、測定用セル全体が小型・高精度に加工されており、さらに複数の測定用セルを一括して生産することが可能であり、コストダウンを容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である測定用セルの構成図である。

【図2】 図1の測定用セルの製造工程を示す図である。

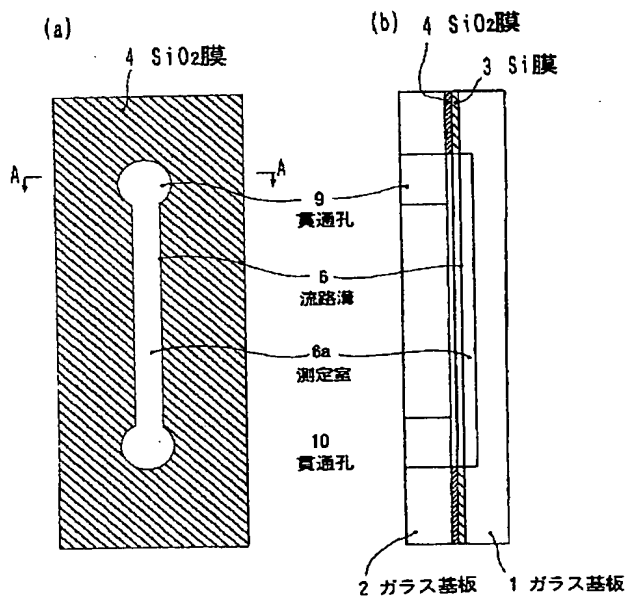
- (a) エッチングマスク材 (Si膜) と接合用 SiO_2 膜の成膜。
 (b) フォトリソグのパターンニングおよび SiO_2 膜のエッチング。
 (c) 上部エッチングマスク材 (SiO_2 膜) の成膜。
 (d) フォトリソグのパターンニングおよび Si (上部+下部) 膜のエッチング。

- (e) ガラス基板のエッチングによる流路溝の形成。
 (f) フォトリソグおよび不要部分の Si / SiO_2 / Si 膜の除去。
 (g) 上部エッチングマスク材 (Si膜) の除去。
 (h) 第2の基板の貫通孔の形成。
 (i) 本実施例の完成図。

【符号の説明】

- 1、2…ガラス基板
 3…Si膜 (スリット)
 4… SiO_2 膜
 5、8…フォトリソグ
 6…流路溝
 6a…測定室
 7…Si膜
 9、10…貫通孔

【図1】



【図2】

